

纳米隔热材料的孔隙结构特征与气体热传输特性

杨海龙[✉], 胡子君, 孙陈诚, 胡胜泊, 杨景兴

航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076

✉通信作者, E-mail: yhl20032003@126.com

摘要 为研究纳米隔热材料孔隙结构内部的气体热传输特性, 采用溶胶-凝胶工艺结合超临界干燥技术, 制备了一系列具有不同孔隙结构特征的样品, 通过热导率、氮气吸-脱附和真密度测试, 全面、准确获取了其孔隙结构信息, 并专门、系统研究了孔隙结构特征与气体热传输特性之间的关系。研究结果表明: 与气相贡献热导率相对应, 材料具有双尺度孔隙结构特征, 并且当大孔隙尺度不及小孔隙的10倍时, 可进一步等效为单尺度孔隙。考虑气固耦合传热的本征气相贡献热导率随孔隙尺度的增大而升高, 与气相热导率变化类似且成一定的比例关系, 孔隙尺度小于200 nm和大于500 nm时的比例系数分别为2.0和1.5, 200~500 nm时则为2.0~1.5。当大、小孔隙尺度的比值不超过10时, 或者这一比值为100~1000且大孔隙含量低于10%时, 气相贡献热导率随环境气压的降低依次呈现快速下降、缓慢下降和无变化三个阶段; 当这一比值超过3000时, 即使大孔隙含量很低(不超过10%), 气相贡献热导率也会依次呈现快速下降、缓慢下降、快速下降和无变化四个阶段。

关键词 纳米隔热材料; 气相贡献热导率; 气相热导率; 孔隙结构; 等效孔径

分类号 TB34

Pore structure of nano-porous thermal insulating materials and thermal transport *via* gas phase in their pores

YANG Hai-long[✉], HU Zi-jun, SUN Chen-cheng, HU Sheng-bo, YANG Jing-xing

Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China

✉Corresponding author, E-mail: yhl20032003@126.com

ABSTRACT The thermal insulation properties of nano-porous thermal insulating materials largely depend on thermal transport *via* gas phase within their pores, and this process relies on their pore structures. Therefore, investigating pore structures and thermal transport *via* gas phase is important to understand the heat transfer mechanism. Current research mainly focuses on the theoretical calculation and analysis from the perspective of heat transfer, and special and systematic studies based on actual materials have not been reported yet. In addition, accurate analysis of pore structures using usual techniques is difficult due to the complex pore network and the poor mechanical properties of their solid skeleton. In this study, nano-porous thermal insulating materials with different pore structures were synthesized *via* a sol-gel process followed by supercritical drying. The materials were then characterized by thermal conductivity tester, nitrogen adsorption-desorption, and helium pycnometer. The pore structures of the resulting materials were obtained, and the relationship between pore structures and thermal transport *via* gas phase was studied. Results show that the bimodal distribution of pores in the resulting materials, corresponding to gas-contributed thermal conductivity. All pores within the resulting materials can be equivalent to pores with a single diameter when the equivalent size of large pores is 10 times less than that of small pores. Similar to the pure gaseous thermal conductivity, the intrinsic gas-contributed thermal conductivity including gas-solid coupling effects rises with increasing pore diameter of the materials. The ratio of intrinsic gas-contributed thermal conductivity to pure gaseous thermal conductivity is 2.0, 1.5,

收稿日期: 2018-06-11

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2015CB655200)

and 2.0–1.5 for pores smaller than 200 nm, larger than 500 nm, and with size between 200 and 500 nm, respectively. When the equivalent size of large pores is 10 times less than that of small pores or when the equivalent size of large pores is 100–1000 times that of small pores and the contribution of large pores to the total porosity is less than 10%, the gas-contributed thermal conductivity reduction of the resulting material with decreasing gas pressure can be divided into three stages (steep decreasing stage, slow decreasing stage, and hardly changing stage) according to decreasing rate. When the equivalent size of large pores is 3000 times larger than that of small pores, the gas-contributed thermal conductivity reduction of the resulting material with decreasing gas pressure can be divided into four stages (steep decreasing stage, slow decreasing stage, steep decreasing stage, and hardly changing stage) even if the contribution of large pores to the total porosity is very low (less than 10%).

KEY WORDS nano-porous thermal insulating materials; gas-contributed thermal conductivity; gaseous thermal conductivity; pore structure; equivalent pore diameter

纳米隔热材料^[1-4]具有极低的热导率,隔热保温性能较传统材料优势十分明显,因此在航天防隔热以及建筑保温等领域备受关注。其中,独特的纳米孔隙结构是实现高效隔热与保温的关键因素之一,同时也是其最典型的细观结构特征^[5]。气体热传导因这种孔隙结构的努森效应^[6]会被大幅削弱,但试验测试却表明,室温常压条件下一般仍能占到总热导率的50%以上^[7-9],并且在特定环境条件下还会出现热导率测试数值明显高于自由空间气体热导率理论数值的现象^[9-11]。因此,研究纳米隔热材料的孔隙结构特征,认识其中的气体热传输特性,对于理解其中的传热机理具有重要意义,同时也有助于进一步改善和提高材料的隔热性能,但这一方面的研究目前主要集中于从传热学角度进行的理论计算分析^[12-16],而从实际材料出发所进行的专门、系统性研究则未见报道。另一方面,纳米隔热材料细观结构受制备条件的影响很大,孔隙结构呈现出千差万别的多样性^[5]。因此,进行上述研究的前提是准确、全面获取材料的孔隙结构信息,但由于这种材料的孔隙结构尺度跨度大,加之其本身固体骨架较差的力学性能,使其孔隙结构特征的获取存在相当大的难度和挑战^[17]。近年来以比利时 Pirard 等^[18-20]为代表的研究小组试图采用压汞测试结合理论分析来加以解决,但所建立的方法并未获得普遍应用,说明还存在一定的问题。鉴于上述问题和困难,本文利用材料孔隙结构与气体传热之间的构效关系模型,结合常规的细观结构表征技术,全面获取了材料的等效孔隙结构,研究了不同尺度孔隙结构内、气固耦合作用下的本征气相贡献热导率变化规律以及与气相热导率之间的关系,明确了孔隙结构对气体热传输特性的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原料

四甲氧基硅烷(TMOS)、四乙氧基硅烷

(TEOS)、甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)、盐酸(HCl)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和醋酸(AcH)均为分析纯;钛酸四丁酯(TBOT),化学纯;去离子水(H_2O),自制;石英纤维,直径4~7 μm ,长度6 mm。

1.2 样品制备

为获得具有不同孔隙结构特征的纳米隔热材料,分别以TMOS、TEOS和TBOT为前驱体,以石英纤维为增强相,采用溶胶-凝胶法结合超临界干燥技术,制备了10种不同的样品,制备条件如表1所示。

采用碱催化一步溶胶-凝胶法,以TMOS为前驱体制备样品G1。将TMOS、MeOH和 H_2O 混合搅拌10 min,随后加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和石英纤维搅拌20 min,倒入模具静置凝胶。石英纤维控制为样品最终质量的3%。

采用酸、碱两步溶胶-凝胶法,以TEOS为前驱体制备样品G2、G3、G4、G5和G9。将TEOS、EtOH、HCl及 H_2O 混合,室温搅拌1 h使TEOS水解。静置24 h待TEOS进一步水解后,加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和石英纤维搅拌10 min,倒入模具静置凝胶。石英纤维控制为样品最终质量的3%。

在样品G3制备的基础上,采用加压增密的方法制备样品G6、G7和G8。具体过程为:采用G3的方法和步骤制备样品后,将其在压力成型试验机上加压至设定密度并保压6 h以获得G6、G7和G8。

采用酸催化一步溶胶-凝胶法,以TBOT为前驱体制备样品G10。将 H_2O 与二分之一EtOH混合并搅拌均匀制备溶液A待用,将AcH和剩余的EtOH混合并搅拌均匀制备溶液B,随后在搅拌作用下将石英纤维加入溶液B中,最后将溶液A加入溶液B中,搅拌2 min后倒入模具静置凝胶。石英纤维控制为样品最终质量的4.8%。

上述制备的凝胶均在EtOH中老化7 d后,以EtOH为超临界介质在高压釜内进行干燥。高压釜

表 1 纳米隔热材料的制备条件

Table 1 Synthesis condition of nano-porous thermal insulating materials

样品	物质的量之比	催化剂浓度/(mmol·L ⁻¹)		
		HCl	AcH	NH ₃ ·H ₂ O
G1	$n[\text{TMSO}]: n[\text{MeOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 8: 4$	—	—	10.80
G2	$n[\text{TEOS}]: n[\text{EtOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 7: 4$	5.88	—	22.10
G3	$n[\text{TEOS}]: n[\text{EtOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 7: 3$	0.80	—	2.00
G4	$n[\text{TEOS}]: n[\text{EtOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 7: 3$	0.80	—	5.00
G5	$n[\text{TEOS}]: n[\text{EtOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 7: 3$	0.80	—	10.00
G6	$n[\text{TEOS}]: n[\text{EtOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 7: 3$	0.80	—	2.00
G7	$n[\text{TEOS}]: n[\text{EtOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 7: 3$	0.80	—	2.00
G8	$n[\text{TEOS}]: n[\text{EtOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 7: 3$	0.80	—	2.00
G9	$n[\text{TEOS}]: n[\text{EtOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 3.5: 3$	0.80	—	20.00
G10	$n[\text{TBOT}]: n[\text{EtOH}]: n[\text{H}_2\text{O}] = 1: 5: 4$	—	2.80	—

釜内温度和压力分别升至 250 °C 和 8 MPa 后保持 3 h 随后恒温将 EtOH 恒速放出,自然冷却至室温后将样品取出。

1.3 性能测试与表征

采用热导率测试仪(HC-074-304,EKO Japan,测量精度为 ± 1%,重复性误差为 ± 0.5%)测试材料的热导率。样品尺寸为 260 mm × 260 mm × 25 mm;以 N₂为吸附质,采用比表面积分析仪(Autosorb IQ,Quantachrome Instruments,America)在 77 K 温度下对材料进行孔隙结构表征,测试前将材料在 150 °C 和真空环境下脱气处理 10 h,采用氮气吸附量计算孔体积,并利用脱附曲线以 BJH 法计算孔径分布;采用氦比重仪(Pycnometer 1000,Quantachrome,America)测试材料的真密度,测试前将样品在 150

°C 的真空干燥箱中干燥 2 h; 样品尺寸由精度 0.02 mm 的游标卡尺测试获得,质量由精度 0.01 g 的电子天平对 150 °C 温度下干燥至恒重的样品进行称量获得,表观密度由质量和尺寸计算得到。

2 结果与讨论

2.1 孔隙结构获取与特征分析

表 2 给出的是纳米隔热材料的各项物理性质。其中 ρ 和 ρ_s 分别为材料的表观密度和真密度; V_{BJH} 、 D_{BJH} 和 S_{ext} 分别为氮气吸-脱附测试获得的孔体积、孔径分布曲线的峰值孔径(图 1) 和外比表面积; ϕ 、 V 、 D_c 和 φ 分别为材料孔隙率、理论孔体积、理论平均孔隙直径以及孔体积测得率,计算公式分别如下^[21]:

表 2 纳米隔热材料的物理性质

Table 2 Physical properties of nano-porous thermal insulating materials

样品	表观密度 $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	真密度 $\rho_s/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	孔隙率 $\phi/\%$	理论孔体积 $V/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	测试孔体积 $V_{\text{BJH}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	孔体积测得率 $\varphi/\%$	外比表面积 $S_{\text{ext}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	气相贡献热导率 $k_{g-c}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	理论平均孔隙直径 D_c/nm	测试峰孔径 D_{BJH}/nm	大尺度孔隙等效孔径 D_{g-c}/nm	$R = D_{g-c}/D_{\text{BJH}}$
G1	0.212	2.0759	89.79	4.24	3.87	91.38	798	0.00660	21	14	2000	143
G2	0.203	2.0830	90.25	4.45	4.25	95.59	913	0.00843	20	27	10000	370
G3	0.203	2.0041	89.87	4.43	3.48	78.61	341	0.01199	52	61	300	5
G4	0.193	1.9875	90.29	4.68	3.50	74.82	215	0.01389	88	59	300	5
G5	0.194	1.9773	90.19	4.65	0.65	13.98	87	0.01908	216	93	300	3
G6	0.269	2.0041	86.58	3.22	3.03	94.14	337	0.00955	39	58	300	5
G7	0.364	2.0041	81.84	2.25	2.20	97.85	330	0.00784	28	38	200000	5263
G8	0.419	2.0041	79.09	1.89	1.75	92.71	355	0.00729	22	27	200000	7407
G9	0.344	1.9280	82.16	2.39	0.95	39.78	48	0.02008	206	104	300	3
G10	0.369	3.5883	89.72	2.43	1.42	58.40	51	0.02345	193	106	700	7

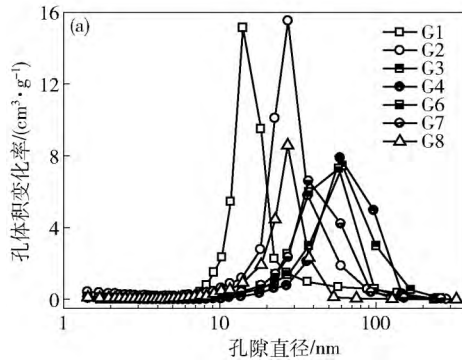
$$\phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \quad (1)$$

$$V = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_s} \quad (2)$$

$$D_c = \frac{4V}{S_{ext}} \quad (3)$$

$$\varphi = \frac{V_{BJH}}{V} \quad (4)$$

k_{g-c} 为大气压环境与 10 Pa 左右真空环境条件下的材料热导率差值, 通常被称作“气相热导率”。



一般来说, 传统意义上的“气相热导率”是指, 多孔介质传热过程中仅考虑气体分子之间热量交换而获得的气相等效热导率。但是, 近年来的一些研究表明, 经实验测试获得的所谓“气相热导率”实际包含了因气体与固体传热相互作用产生的耦合热导率^[9, 12, 16, 22-26]。因此, 一些研究者将上述测试获得的“气相热导率”称作“气相贡献热导率”^[14, 25]。为了便于区分, 本文也采用“气相贡献热导率”这一概念。

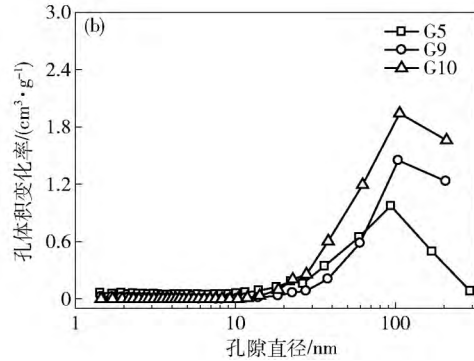


图 1 纳米隔热材料的孔径分布曲线

Fig. 1 Pore diameter distribution of nano-porous thermal insulating materials

表 2 所示的材料孔体积测得率均未达到 100%, 说明氮气吸-脱附测试不能够探测到材料中的所有孔隙, 与其他研究者获得的结果一致^[2, 17, 27-28]。这是由氮气吸-脱附本身测试范围的局限性所决定的^[2, 17, 27], 同时说明材料中还存在一定数量的大尺度孔隙, D_{g-c} 便是这部分孔隙结构的等效孔径, 它是由气相贡献热导率 k_{g-c} 与孔隙直径之间的构效关系模型推导获得的。推导中所采用的构效关系模型^[29] (以下简称“气固耦合模型”) 为

$$k_{g-c} = Fk_g \quad (5)$$

式中, F 为比例因子; k_g 为气相热导率, 计算公式^[6, 10] 为

$$k_g = \frac{\phi k_{g, \rho}}{1 + 2\beta K_n} \quad (6)$$

式中, $k_{g, \rho}$ 为自由空气的热导率; β 为常数, 表示气体分子与多孔材料孔壁之间的相互作用; K_n 为努森数, 计算公式为

$$K_n = \frac{l_g}{D} \quad (7)$$

式中, D 为孔隙尺寸; l_g 为气体分子的平均自由程, 计算公式为

$$l_g = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_g^2 p_g} \quad (8)$$

式中, k_B 是玻尔兹曼常数; T 为热力学温度; d_g 为气

体分子平均直径; p_g 为气体压强。

对于存在多种尺度孔隙结构的实际材料来讲, k_{g-c} 可采用气固耦合多孔模型进行更加准确地描述

$$k_{g-c} = \sum_{i=1}^{i=n} F_i \frac{\varepsilon_i \phi k_{g, \rho}}{1 + 2\beta K_n^i} \quad (9)$$

式中, ε_i 为直径 D_i 的孔隙在材料总孔隙中所占的比例, 相应地 K_n^i 和 F_i 分别为 D_i 所对应的努森数和比例因子。

由式(5) 或(9) 可知, 以气固耦合模型获取材料孔隙结构信息的关键是比例因子 F 的确定。但是, 正如 Swimmk 等^[29] 所指出的那样, F 的取值大小与材料细观结构密切相关, 一般很难确定, 因此预先获取 F 的取值是不可能的。与上述求解方法不同, 如果事先获取材料在不同气压下的气相贡献热导率, 对模型中的孔隙直径和比例因子不断赋值, 并将计算结果与实测数据进行比对, 两者吻合性较好时便可确定所要求解的孔隙直径和比例因子等。为此, 测试了大气压至 10 Pa 左右之间不同气压下的气相贡献热导率。在之后的等效孔隙结构获取中, 首先采用气固耦合双孔模型进行了尝试。为进一步简化计算, 将大、小尺度部分的孔隙结构均视为单一尺度的孔隙, 且小尺度孔隙的等效直径和占比分别取值为表 2 中的 D_{BJH} 和 φ , 计算结果如图 2 所示。可以看到, 计算结果与实测数据能够实现较好地吻合, 说明

这一模型能够较为准确地描述材料内部的气体热传导 获得的孔隙直径和比例因子较为合理 同时表明材料中大、小尺度部分的孔隙结构均可等效为单一尺度的孔隙. 值得注意的是, 计算值和测试值在 $10^4 \sim 10^5$ Pa 出现了一定的偏差, 这是由构效模型本身的一些局限性所导致的^[12].

同理, 为判断理论平均孔隙直径 D_c 作为材料等效孔径的可能性, 以其作为气固耦合模型的输入参数进行了计算 结果见图 2. 依据计算数据与实测数值的吻合性, 可以分为两种情况. 对于样品 G3 ~ G6、G9 和 G10 来说, 同实测数据的吻合性与双孔模型类似, 说明材料的孔隙结构也能够等效为单一尺

度的孔隙; 对于样品 G1、G2、G7 和 G8 来说, 计算结果与测试数据的吻合性则较差, 说明 D_c 不能够准确反映材料的孔隙结构.

此外, 表 2 中的 R 为 D_{g-c} 与 D_{BJH} 的比值, 用以反映大、小孔隙结构之间尺度差异的大小.

由表 2 中的数据可以看出, 各样品的孔隙结构有所差别, 均具有一定的各自特征. 总体来说可以大致分为两类. 样品 G1、G2、G7 和 G8 中的等效直径为 D_{BJH} 的小孔隙尺度较小且在数量上占绝对主导地位, 占比(φ)超过了 90%, 但同时含少量微米甚至 100 μm 量级的大尺度孔隙, R 的数值已超过了 100, 说明孔隙结构极度不均匀; 其余样品的小孔

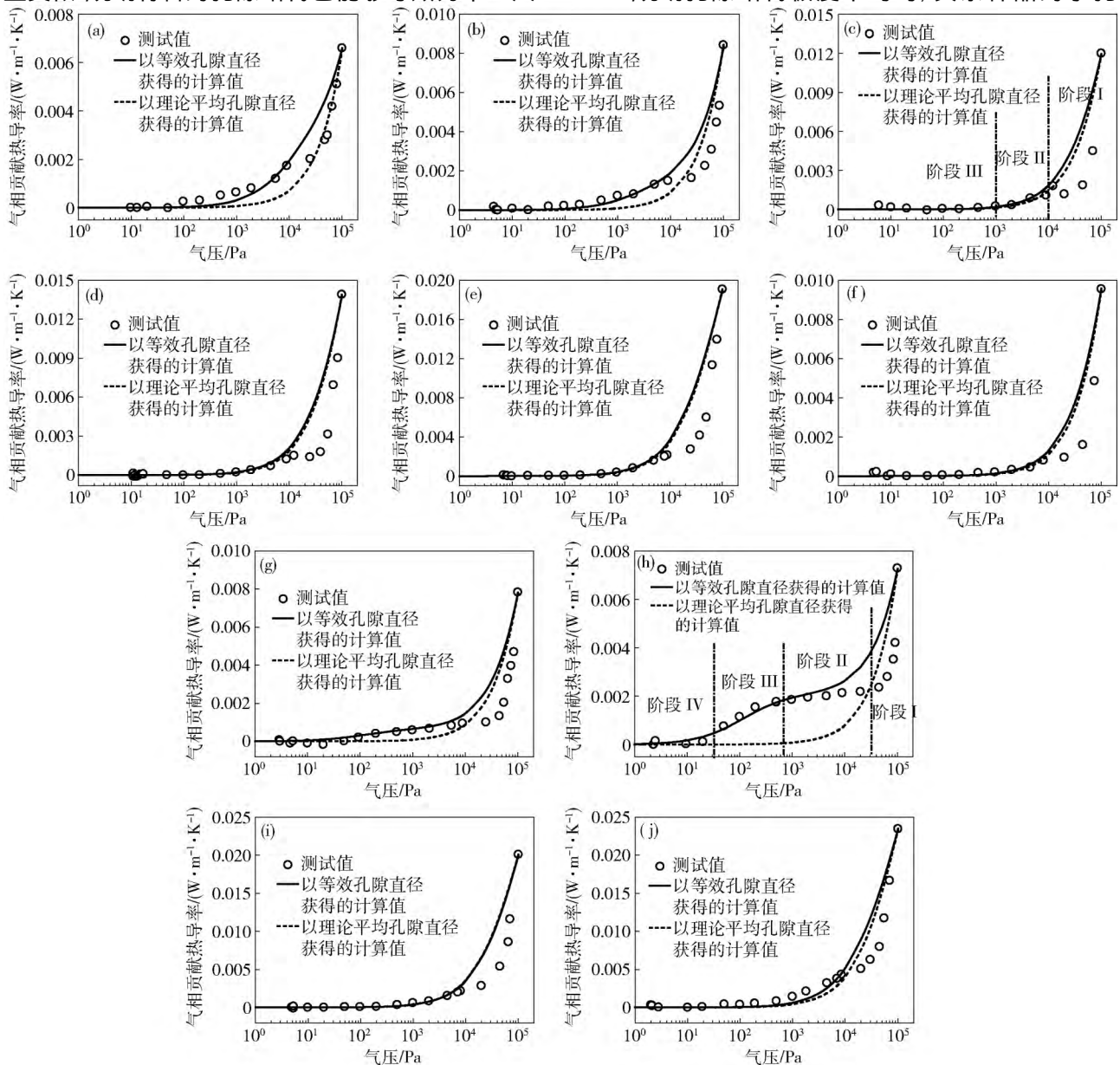


图 2 纳米隔热材料气相贡献热导率测试值与计算值. (a) G1; (b) G2; (c) G3; (d) G4; (e) G5; (f) G6; (g) G7; (h) G8; (i) G9; (j) G10

Fig. 2 Measured and calculated gas-contributed thermal conductivity of nano-porous thermal insulating materials: (a) G1; (b) G2; (c) G3; (d) G4; (e) G5; (f) G6; (g) G7; (h) G8; (i) G9; (j) G10

隙尺度虽相对较大,但 R 的数值不到 10,说明孔隙结构相对较为均匀. 这一归类与前述所提及的孔隙结构是否可以等效为单一尺度孔隙的分类结果相同.

G1 和 G2 中尺度过大的孔隙结构可能是材料中的气泡,因为原材料配比中水的含量较高,加之催化剂浓度较大,前驱体水解、缩聚较快,溶胶黏度增长较快,凝胶时间较短,因搅拌带入到溶胶中的极少量空气未及及时排出而残存在材料内部. G7 和 G8 中存在更大尺度孔隙结构的原因在于,加压增密过程中石英纤维趋向于面内分布,但压力去除后局部纤维出现了回弹,使得材料局部产生了微裂纹缺陷结构,并且理论上表观密度增加越大,单位体积内的纤维就越多,这种回弹就越明显,缺陷结构越多,表现为大孔隙含量的增加. G6 与之不同,因加压变形

量较小,未出现上述情况.

2.2 孔隙结构内部的本征气相贡献热导率

表 2 所示的样品中,只有孔隙率相同且孔隙结构可以等效为单一尺度孔隙时,才能够直观地反映出孔隙结构尺度变化对气相贡献热导率的影响,例如样品 G3、G4、G5 和 G10. 为进一步定量研究气相贡献热导率与材料孔隙结构之间的关系,采用式 (6) 消除孔隙率的影响,由此获得了大气压环境下不同尺度孔隙结构内部的本征气相贡献热导率,结果如表 3 所示. 其中 k_{g-c}^B 和 k_{g-c}^S 分别为大气压环境下大、小孔隙结构内部的气相贡献热导率,来源于图 2 中的计算数据 k_{g-c}^{IB} 和 k_{g-c}^{IS} 则是由其获得的本征气相贡献热导率; k_{g-c}^I 是由 k_{g-c} 获得的本征气相贡献热导率,显然只有材料的所有孔隙结构能够等效为单一尺度孔隙时才能适用.

表 3 纳米隔热材料的气相贡献热导率

Table 3 Gas-contributed thermal conductivity of nano-porous thermal insulating materials

样品	$k_{g-c}^B / (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$k_{g-c}^S / (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$k_{g-c}^I / (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$k_{g-c}^{IB} / (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$k_{g-c}^{IS} / (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
G1	0.00297	0.00363	—	0.03837	0.00442
G2	0.00148	0.00695	—	0.03719	0.00806
G3	0.00465	0.00734	0.01334	0.02419	0.01039
G4	0.00447	0.00942	0.01538	0.01966	0.01394
G5	0.01540	0.00368	0.02116	0.01985	0.02919
G6	0.00137	0.00818	0.01103	0.02700	0.01004
G7	0.00067	0.00717	—	0.03808	0.00895
G8	0.00211	0.00518	—	0.03660	0.00706
G9	0.01004	0.01004	0.02444	0.02029	0.03072
G10	0.01063	0.01282	0.02614	0.02848	0.02447

表 3 中的 k_{g-c}^I 、 k_{g-c}^{IB} 、 k_{g-c}^{IS} 分别与表 2 中孔隙直径 D_c 、 D_{g-c} 、 D_{BJH} 间的关系如图 3 所示. 可以看到,本征气相贡献热导率随孔隙结构尺度的增大而升高,并且对 20 ~ 3000 nm 之间孔隙结构尺度的变化相当敏感,而对小于 20 nm 或大于 3000 nm 的孔隙结构尺度变化敏感性较差,与 $\phi = 1$ 时采用式 (6) 计算获得的本征气相热导率变化趋势颇为相似,恰好与气固耦合模型所描述的两者的关系相吻合. 鉴于这种相似性,将尺度小于 200 nm 孔隙结构内的气相热导率数值增大到自身的 2 倍获得一条拟合曲线 (A),而将尺度大于 500 nm 孔隙结构内的气相热导率数值增大到自身的 1.5 倍获得另一条曲线 (B),如图 3 所示. 可以发现,获得的两条曲线与气相贡献热导率数值吻合较好,基本上能够反映气相贡献热导率的变化规律. 由此可以想象,当孔隙结构尺度在 200 ~ 500 nm 之间时,气相贡献热导率与气相热导率之间的比例因子应该在 2.0 ~ 1.5 之间. 因

此,材料孔隙结构内部、考虑气固耦合传热的本征气相贡献热导率可以表示为

$$k_{g-c}^I = \begin{cases} 2.0k_g^I & (D \leq 200 \text{ nm}) \\ (2.0 \sim 1.5)k_g^I & (200 \text{ nm} < D < 500 \text{ nm}) \\ 1.5k_g^I & (D \geq 500 \text{ nm}) \end{cases} \quad (10)$$

式中 k_g^I 是 $\phi = 1$ 时由式 (6) 计算获得的本征气相热导率.

在表 2 中,出现单一等效孔隙结构尺度不在大、小孔隙等效孔径之间现象的原因就在于比例因子取值的差别,例如样品 G3 和 G6. 此外,由上述结果还可以看出,材料孔隙结构尺度越小,比例因子数值越大,这与气固耦合传热的产生机理^[9,12,29]是一致的,因为材料孔隙结构尺度越小,细观结构中的狭小部位就越多,发生气固耦合传热的机会和数量就越多. 这一比例因子取值的明确,显然给材料结构设计和性能优化带来了诸多方便,无疑将产生重要的应用

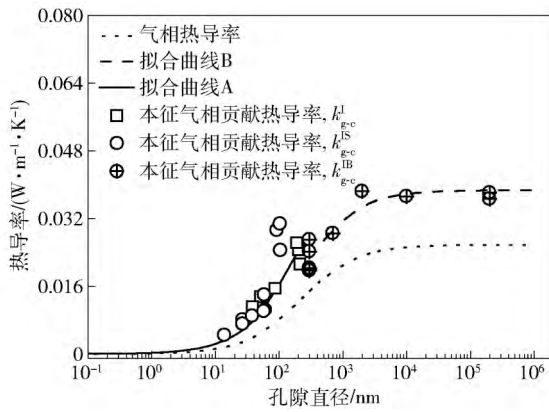


图 3 本征气相贡献热导率与孔隙直径之间的关系

Fig. 3 Relationship between intrinsic gas-contributed thermal conductivity and pore diameter

价值.

2.3 气相贡献热导率随环境气压的变化

图 2 中的数据显示, 无论材料的孔隙尺度及孔隙率如何变化, 气相贡献热导率均随环境气压的降低而下降, 但每个样品的变化特点各异. 除 G7 和 G8 外, 所有样品的气相贡献热导率变化均可以划分为三个阶段: 快速下降阶段 I、缓慢下降阶段 II 和基本无变化阶段 III (以样品 G3 为例, 见图 2); 样品 G7 和 G8 的气相贡献热导率变化则需要划分为四个阶段: 快速下降阶段 I、缓慢下降阶段 II、快速下降阶段 III、基本无变化阶段 IV (以样品 G8 为例, 见图 2).

对于仅存在单一尺度孔隙结构的理想多孔材料来说, 伴随着环境气压的降低, 气体分子的平均自由程逐渐增大, 孔隙结构的努森效应逐渐增强, 气相贡献热导率表现为快速下降、缓慢下降直至无变化三个阶段, 如图 4 所示. 对于拥有多尺度孔隙结构的实际材料来讲, 情况与之类似, 只不过按孔隙结构尺度由小到大的次序, 依次在环境气压由高向低的变化过程中对气体热传导产生影响, 气相贡献热导率依据材料的具体孔隙结构特征而呈现不同的变化, 需同时考虑孔隙结构尺度、含量及均匀性等细节. 孔隙尺度决定了发生变化所需环境气压的高低; 孔隙含量控制变化的大小; 孔隙均匀性决定变化的快慢.

假设材料中的小孔隙尺度为 50 nm, 并将大孔隙尺度赋值为 500 ~ 350000 nm, 气相贡献热导率随大孔隙含量的变化如图 5 所示. 其中, 孔隙直径分别为 50、500 nm 及以上时, 比例因子 F 分别取值为 2.0 和 1.5. 可以看到, 当大、小孔隙尺度的比值为 10 时, 无论大孔隙的含量如何, 气相贡献热导率随环境气压降低均呈现三个阶段的变化, 这是因为大、小孔隙的尺度差距较小, 因两者导致的气相贡献热

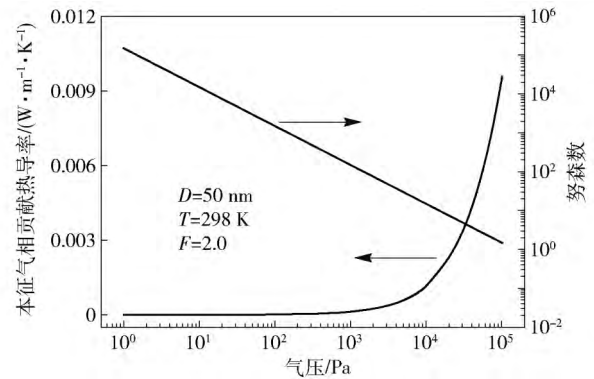


图 4 单一尺度孔隙结构内本征气相贡献热导率和努森数随环境气压的变化

Fig. 4 Gas pressure dependence of intrinsic gas-contributed thermal conductivity and knudsen number of a porous material with a single pore diameter

导率变化相互“衔接”而“融合”在了一起, 从而仅表现出较为简单的变化形式, 样品 G3 ~ G6、G9 和 G10 与之相同, 这与其结构能够等效为单一尺度孔隙的事实相一致. 当大、小孔隙尺度的比值为 100 ~ 1000 且大孔隙含量不超过 10% 时, 气相贡献热导率随环境气压的降低仍然呈现三个阶段的变化, 这是由于大、小孔隙结构尺度尽管已相差较大, 但因大孔隙含量较低, 不足以对气相贡献热导率造成明显影响, 样品 G1 和 G2 属于此类情况. 当大、小孔隙尺度的比值为 3000 ~ 7000 时, 由于大、小孔隙的尺度差距过大, 即使大孔隙含量很低, 也足以能够影响到整个气相贡献热导率的变化, 因此呈现出了四个阶段的复杂变化, 相当于两种尺度孔隙影响的叠加, 样品 G7 和 G8 便是如此, 且在 G8 中表现的尤为明显.

结合图 5 及图 3 可知, 理想的纳米隔热材料孔隙结构尺度应该为 20 nm, 且需严格控制大尺度孔隙的大小及含量. 结合表 1 中的样品制备条件及表 2 中的材料热物性可知, 制备过程需特别注意催化剂以及水的用量等核心参数, 但本质是实现前驱体水解和聚合过程的有效控制.

3 结论

(1) 与气相贡献热导率相对应, 纳米隔热材料具有典型的双尺度孔隙结构特征, 并且当大孔隙尺度不及小孔隙的 10 倍时, 所有孔隙结构可进一步等效为单一尺度的孔隙, 其值可由材料的理论孔体积和外比表面积计算得到.

(2) 纳米隔热材料孔隙结构内部, 考虑气固耦合作用的本征气相贡献热导率随孔隙结构尺度的增大而升高, 并且对 20 ~ 3000 nm 之间孔隙结构尺度的变化相当敏感, 与气相热导率变化类似且成一定

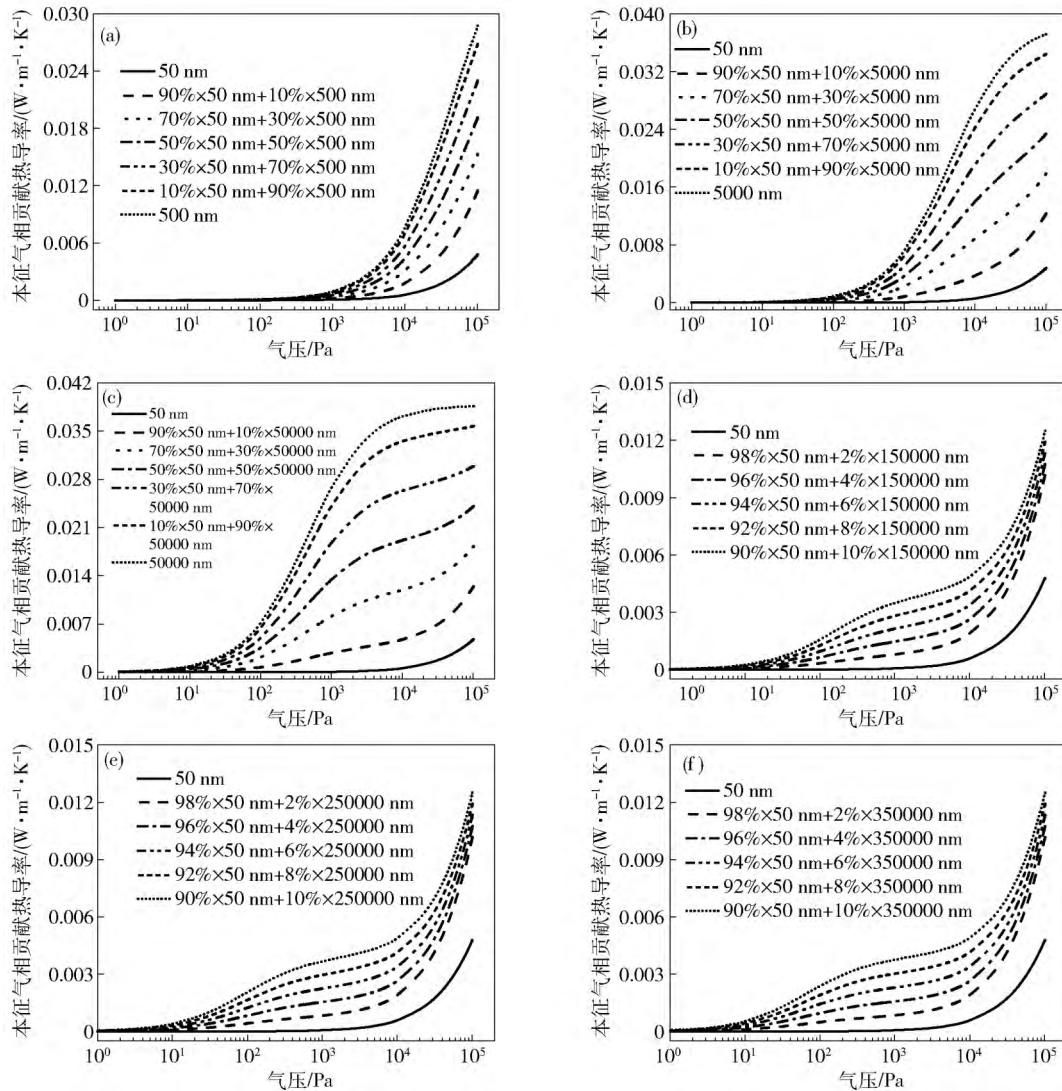


图5 大尺度孔隙对纳米隔热材料本征气相贡献热导率的影响。(a) 500 nm; (b) 5000 nm; (c) 50000 nm; (d) 150000 nm; (e) 250000 nm; (f) 350000 nm

Fig.5 Effect of large pores on intrinsic gas-contributed thermal conductivity of nano-porous thermal insulating materials: (a) 500 nm; (b) 5000 nm; (c) 50000 nm; (d) 150000 nm; (e) 250000 nm; (f) 350000 nm

的比例关系,孔隙尺度小于 200 nm 和大于 500 nm 时的比例系数分别为 2.0 和 1.5,200 ~ 500 nm 时则在 2.0 ~ 1.5 之间。

(3) 无论纳米隔热材料的孔隙尺度及孔隙率如何变化,气相贡献热导率均随环境气压的降低而下降,但变化特点各异。

(4) 当纳米隔热材料大、小孔隙结构等效孔径的比值不超过 10 时,或者当这一比值在 100 ~ 1000 之间且大孔隙含量不超过 10% 时,气相贡献热导率随环境气压的降低依次呈现快速下降、缓慢下降和无变化三个阶段;当这一比值超过 3000 时,即使大孔隙含量很少(小于 10%),气相贡献热导率随环境气压的降低将会依次呈现快速下降、缓慢下降、快速下降和无变化四个阶段。

参 考 文 献

[1] Bouquerel M, Duforestel T, Baillis D, et al. Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—a review. *Energy Build*, 2012, 54: 320

[2] Hu Z J, Li J N, Sun C C, et al. Recent developments of nano-superinsulating materials. *Mater China*, 2012, 31(8): 25 (胡子君, 李俊宁, 孙诚斌, 等. 纳米超级隔热材料及其最新研究进展. *中国材料进展*, 2012, 31(8): 25)

[3] Koebel M, Rigacci A, Achard P. Aerogel-based thermal superinsulation: an overview. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, 63(3): 315

[4] Chen D P, Hou K Y, Wang L J, et al. Status and development of fire protection materials based on super thermal insulator and their application prospect in urban underground space. *Chin J Eng*, 2017, 39(6): 811 (陈德平, 侯柯屹, 王立佳, 等. 超级绝热型防火材料的研究进展及其在城市地下空间的应用展望. *工程科学学报*, 2017, 39(6): 811)

- [5] Hüsing N, Schubert U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(1-2): 22
- [6] Qiao J H, Bolot R, Liao H L, et al. Knudsen effect on the estimation of the effective thermal conductivity of thermal barrier coatings. *J Therm Spray Technol*, 2013, 22(2-3): 175
- [7] Spagnol S, Lartigue B, Trombe A, et al. Experimental investigations on the thermal conductivity of silica aerogels by a guarded thin-film-heater method. *J Heat Transfer*, 2009, 131(7): 074501-1
- [8] Zhu C Y, Li Z Y, Zhao X P, et al. The DSMC study on gas heat conduction in nanoscale. *J Eng Thermophys*, 2016, 37(5): 1027 (朱传勇, 李增耀, 赵新朋, 等. 纳米尺度下气体导热的 DSMC 模拟. *工程热物理学报*, 2016, 37(5): 1027)
- [9] Swimm K, Reichenauer G, Vidi S, et al. Gas pressure dependence of the heat transport in porous solids with pores smaller than 10 μm . *Int J Thermophys*, 2009, 30(4): 1329
- [10] Reichenauer G, Heinemann U, Ebert H P. Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity. *Colloids Surf A*, 2007, 300(1-2): 204
- [11] Zhang H, Li Z Y, Dan D, et al. The influence of gas pressure on the effective thermal conductivity of nano-porous material. *J Eng Thermophys*, 2013, 34(4): 756 (张虎, 李增耀, 丹聃, 等. 气氛压力对纳米多孔材料等效热导率的影响. *工程热物理学报*, 2013, 34(4): 756)
- [12] Zhao J J, Duan Y Y, Wang X D, et al. Effects of solid-gas coupling and pore and particle microstructures on the effective gaseous thermal conductivity in aerogels. *J Nanopart Res*, 2012, 14(8): 1024
- [13] He Y L, Xie T. A review of heat transfer models of nanoporous silica aerogel insulation material. *Chin Sci Bull*, 2015, 60(2): 137 (何雅玲, 谢涛. 气凝胶纳米多孔材料传热计算模型研究进展. *科学通报*, 2015, 60(2): 137)
- [14] Zhu C Y, Li Z Y. The numerical study on the gas-contributed thermal conductivity of aerogel. *J Eng Thermophys*, 2017, 38(8): 1753 (朱传勇, 李增耀. 气凝胶中气相贡献热导率的数值求解. *工程热物理学报*, 2017, 38(8): 1753)
- [15] Coquil T, Fang J, Pilon L. Molecular dynamics study of the thermal conductivity of amorphous nanoporous silica. *Int J Heat Mass Transfer*, 2011, 54(21-22): 4540
- [16] Raed K, Gross U. Modeling of influence of gas atmosphere and pore-size distribution on the effective thermal conductivity of knudsen and non-knudsen porous materials. *Int J Thermophys*, 2009, 30(4): 1343
- [17] Yang H L, Wang X T, Wang Q, et al. Study on mercury porosimetry and gas sorption for pore structure characterization of nano-porous super thermal insulating materials. *Acta Mater Compos Sin*, 2013, 30(Suppl): 273 (杨海龙, 王晓婷, 王钦, 等. 压汞和气体吸附在纳米超级隔热材料孔隙结构表征中的应用研究. *复合材料学报*, 2013, 30(增刊): 273)
- [18] Pirard R, Rigacci A, Marechal J C, et al. Characterization of hyperporous polyurethane-based gels by non-intrusive mercury porosimetry. *Polymer*, 2003, 44(17): 4881
- [19] Pirard R, Alie C, Pirard J P. Characterization of porous texture of hyperporous materials by mercury porosimetry using densification equation. *Powder Technol*, 2002, 128(2-3): 242
- [20] Alie C, Pirard R, Pirard J P. Mercury porosimetry: applicability of the bucking-intrusion mechanism to low-density xerogels. *J Non-Cryst Solids*, 2001, 292(1-3): 138
- [21] Wiener M, Reichenauer G, Braxmeier S, et al. Carbon aerogel-based high-temperature thermal insulation. *Int J Thermophys*, 2009, 30(4): 1372
- [22] Bi C, Tang G H. Study of coupling heat transfer between solid and gas phases in nanoporous aerogel. *J Eng Thermophys*, 2015, 36(6): 1315 (毕成, 唐桂华. 多孔材料气凝胶气固耦合传热研究. *工程热物理学报*, 2015, 36(6): 1315)
- [23] Zhao J J, Yu H T, Duan Y Y, et al. Analysis of aerogel thermal conductivity based on the microstructure. *J Eng Thermophys*, 2013, 34(10): 1926 (赵俊杰, 于海童, 段远源, 等. 基于微观结构的气凝胶热导率分析. *工程热物理学报*, 2013, 34(10): 1926)
- [24] Zhao J J, Duan Y Y, Wang X D, et al. A 3-D numerical heat transfer model for silica aerogels based on the porous secondary nanoparticle aggregate structure. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(10): 1287
- [25] Li Z Y, Zhu C Y, Zhao X P. A theoretical and numerical study on the gas-contributed thermal conductivity in aerogel. *Int J Heat Mass Transfer*, 2017, 108: 1982
- [26] Bi C, Tang G H, Hu Z J, et al. Coupling model for heat transfer between solid and gas phases in aerogel and experimental investigation. *Int J Heat Mass Transfer*, 2014, 79: 126
- [27] Lee O J, Lee K H, Yim T J, et al. Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 298(2-3): 287
- [28] Tamon H, Kitamura T, Okazaki M. Preparation of silica aerogel from TEOS. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 197(2): 353
- [29] Swimm K, Vidi S, Reichenauer G, et al. Coupling of gaseous and solid thermal conduction in porous solids. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 456: 114